

УДК 548.562

О.В. СКРИПНИК, В.В. СВЯЦЬКИЙ

Центральноукраїнський національний технічний університет, м. Кропивницький

ПЕРСПЕКТИВНІ НАПРЯМКИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ ГІДРАТІВ ДВООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

Наведено аналіз останніх досліджень і приклади застосування газових гідратів двооксиду вуглецю. Наведено приклад можливості заміщення двооксидом вуглецю метану у природних гідратах, організовуючи контрольований видобуток метану із субаквальних газогідратних покладів. Розглянуто питання про обмеження викиду парникових газів за рахунок їх уловлювання і зберігання за допомогою технології CCS (Carbon Capture and Storage). Наведено приклад каскадних систем на базі аміаку з двооксидом вуглецю із сумішами вуглеводнів як основу холодильних установок для одержання глибокого холоду. Розглянуто спосіб вибухового штампування з метою підвищення безпеки та збільшення економічної ефективності технологічного процесу за рахунок використання стабільних газових компонентів, застосування більш простого технологічного обладнання. Зроблено висновок, що використання двооксиду вуглецю в складі газових гідратів дозволяє на принципово нових основах істотно покращити технологічні процеси в різних галузях промисловості, а також ефективність енерго- та ресурсозбереження.

Ключові слова: двооксид вуглецю, газовий гідрат, технологічний процес, видобуток метану, парниковий газ, холодильна техніка, каскадна система, вибухове штампування, декоксування вугілля.

О.В. СКРИПНИК, В.В. СВЯЦЬКИЙ

Центральноукраїнський національний технічний університет, г. Кропивницький

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРАТОВ ДВУОКСИДА УГЛЕРОДА

Приведен анализ последних исследований и примеры применения газовых гидратов двуокиси углерода. Приведен пример возможности замещения двуокисью углерода метана в природных гидратах, организовывая контролируемую добычу метана из субаквальных газогидратных отложений. Рассмотрен вопрос об ограничении выброса парниковых газов за счет их улавливания и хранения с помощью технологии CCS (Carbon Capture and Storage). Приведен пример каскадных систем на базе аммиака с двуокисью углерода со смесями углеводородов как основу холодильных установок для получения глубокого холода. Рассмотрен способ взрывной штамповки с целью повышения безопасности и увеличения экономической эффективности технологического процесса за счет использования стабильных газовых компонентов, применения более простого технологического оборудования. Сделан вывод, что использование двуокиси углерода в составе газовых гидратов позволяет на принципиально новых началах существенным образом улучшить технологические процессы в различных областях промышленности, а также эффективность энерго- и ресурсосбережения.

Ключевые слова: двуокись углерода, газовый гидрат, технологический процесс, добыча метана, парниковый газ, холодильная техника, каскадная система, взрывная штамповка, декоксирование угля.

O.V. SKRYPNYK, V.V. SVIATSKYI

Central Ukrainian National Technical University, Kropyvnytskyi

PERSPECTIVE DIRECTIONS OF TECHNOLOGICAL APPLICATION CARBON DIOXIDE HYDRATES

The analysis of the latest studies and application examples of gas hydrates of carbon dioxide is given. An example of the possibility of replacing methane carbon dioxide in natural hydrates by organizing controlled methane production from subaquatic gas hydrate deposits is given. The issue of limiting the emission of greenhouse gases through their capture and storage using Carbon Capture and Storage technology is considered. An example of cascade systems based on ammonia with carbon dioxide and hydrocarbon mixtures as a basis for refrigeration facilities for obtaining deep cold is given. The method of explosive stamping is considered with the purpose of increasing safety and increasing the economic efficiency of the technological process due to the use of stable gas components, the use of more simple technological equipment. It is concluded that the use of carbon dioxide in gas hydrates allows essentially new ways to improve technological processes in various industries, as well as the efficiency of energy and resource saving.

Keywords: carbon dioxide, gas hydrate, technological process, methane extraction, greenhouse gas, refrigeration, cascade system, explosive stamping, coal decoking.

Постановка проблеми

На сьогодні відомо біля ста різних способів застосування двооксиду вуглецю в народному господарстві у всіх фазових станах (газоподібний, рідкий, твердий). Технологічні особливості застосування CO_2 активно вивчаються і використовуються в таких областях, як видобуток, транспортування і переробка природних газів, промисловість і сільське господарство, вирішення екологічних проблем (уловлювання і зберігання двооксиду вуглецю переважно в геологічних формаціях), холодильна техніка, харчові технології, акумулювання теплової енергії, розділення розчинів рідин і газів, опріснення морської води, біоінженерія тощо.

Формулювання мети дослідження

Метою роботи є аналіз останніх досліджень і приклади застосування газових гідратів двооксиду вуглецю.

Аналіз останніх досліджень і публікацій та викладення основного матеріалу дослідження

Відкриття природних покладів газогідратів і глобальна екологічна значимість їх існування привернули увагу до вивчення питання добування метану з субаквальних газогідратних покладів [1 – 4]. Доведено, що в умовах глобального потепління природні газогідрати розкладаються із утворенням газоподібного метану. Двооксидом вуглецю можливо заміщати метан у гідратах, організовуючи контрольований видобуток метану. Утворення гідратів двооксиду вуглецю в розламах земної кори також дозволить перекривати місця виходу природного метану. Перспективною у цьому напрямі є технологія, яка передбачає упорскування в гідрати метану рідкого CO_2 і розчинного в H_2O і CO_2 реагенту, який містить CO_3 і HCl . Кількість реагенту забезпечує утворення CO_2 гідрату і виділення метану. Можливе проведення процесу в такій послідовності: введення рідкого CO_2 з добавками SO_2 , потім – H_2O_2 з метою перетворення SO_2 в SO_3 . В обох випадках між матеріалом і рідким CO_2 утворюється шар з розведеного водяного розчину сірчаної кислоти [5].

Технологічна діяльність людини приводить до постійного росту виділення парникових газів (у першу чергу CO_2) в атмосферу [6]. Цей ріст пов'язаний, в основному, з постійним збільшенням споживання енергетичних ресурсів, що у свою чергу приводить до глобальних кліматичних змін. Тому екологами різних країн постійно піднімається питання про обмеження викиду парникових газів за рахунок їх уловлювання і зберігання. Для запобігання викидам в атмосферу великих кількостей CO_2 провідними світовими вченими було запропоновано технологію CCS (Carbon Capture and Storage). Дана технологія передбачає збір або уловлювання CO_2 , який утворюється на великих промислових підприємствах, транспортування двооксиду вуглецю до відповідного місця зберігання, складування двооксиду вуглецю для надійного і постійного зберігання.

Є три основних способи складування уловленого CO_2 [7]: у глибоких геологічних формаціях; у глибоких водах океану; у вигляді мінеральних карбонатів. На думку Г.В. Жука, В.В. Клименка та ін. [8] найбільш перспективним методом геологічного зберігання вуглекислого газу є його депонування в придонні шари морів та світового океану у вигляді гідратів.

Відповідно до діаграми стану процес закачування CO_2 в рідкому стані на дно Чорного моря не призведе до зміни його агрегатного стану або переходу у зверхкритичний стан. Створюються сприятливі умови для утворення гідратів: згідно [6] гідрати утворюються, у тому числі, на поверхні розділу «вода–зріджений газ». Гідрати, завдяки їхньому твердому стану, є набагато стабільнішими, а ніж розчин вуглекислоти. Другою перевагою гідратів CO_2 є те, що вони значно менше підвищують кислотність морської води, на відміну від рідкого двооксиду вуглецю, який може являти потенційну загрозу для флори і фауни моря або океану. Гідратоутворення в умовах Чорного моря буде визначатися також і існуванням безжиттєвої області розчиненого сірководню на глибині понад 300 м. За даними [9] наявність другого гідратоутворюючого газу може сприяти переходу в гідратний стан основного газу (у нашому випадку – CO_2).

Останнім часом у холодильній техніці спостерігається тенденція до більш широкого використання так званих природних холодоагентів. До них звичайно відносять вуглеводні, двооксид вуглецю і аміак. Для одержання низьких температур (до мінус 90°C) найчастіше застосовують парокомпресійні машини – одноступінчасті і багатоступінчасті, які працюють на одному холодоагенті, і каскадні, які працюють на двох і більше агентах. Сучасна тенденція розвитку каскадних холодильних установок – використання у нижній гілці за холодильний агент двооксиду вуглецю (R744), а у верхній – аміаку (R717).

В роботі [10] запропоновано спосіб забезпечення низьких температур охолоджуваних об'єктів в якому передбачено акумулювання холоду для подальшого його використання при пікових навантаженнях, пониження холодопродуктивності нижньої гілки каскаду, що дає можливість

використовувати поршневий компресор в нижній гілці каскаду і гвинтовий у верхній замість гвинтових компресорів, які працюють в обох гілках каскаду.

Спосіб реалізується таким чином. В верхній гілці каскаду гвинтовим компресором стискується газоподібний R717 (рис. 1). Гвинтовим компресором пара нагнітається в конденсатор, в якому повністю перетворюється в рідину. Із конденсатора рідкий R717 направляється в регулюючий вентиль, в якому дроселюється. Процес дроселювання супроводжується пониженням його температури і тиску. Потім рідкий R717 поступає в міжкаскадний конденсатор-випарник, де випаровується при температурі мінус 10 °С, а газоподібний R744 конденсується.

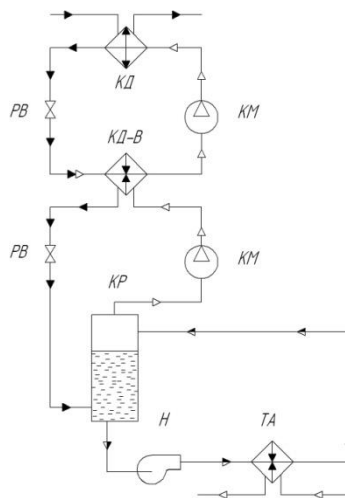


Рис. 1. Принципова схема каскадної холодильної установки, яка працює на CO_2/NH_3 з використанням газових гідратів R744:

КМ – компресор; КД – конденсатор верхньої (аміачної) гілки; РВ – регулюючий вентиль (дросельний пристрій); ТА – технологічний апарат (випарник нижньої гілки на R744); КД-В – міжкаскадний конденсатор-випарник; КР – кристалізатор; Н – насос

В нижній гілці каскаду рідкий R744 направляється в кристалізатор, барботується через об'єм рідкої суміші, яка складається зі 40 % води (H_2O) і 60 % етилового спирту (CH_3OH), з утворенням газових гідратів. Теплота гідратоутворення відводиться киплячим при температурі мінус 40 °С R744. Пар, який утворюється при кипінні R744, стискається поршневим компресором нижньої гілки каскаду і нагнітається в конденсаторну частину міжкаскадного конденсатора-випарника, де переходить в рідкий стан. Відведення теплоти від технологічних апаратів здійснюється при прокачуванні насосом через них отриманої в кристалізаторі суміші. При цьому відбувається плавлення газових гідратів з утворенням суміші, яка складається з рідкого R744, H_2O і CH_3OH . Отримана суміш знову направляється в кристалізатор. Цикл повторюється.

Використання запропонованого способу дає можливість інтенсифікувати процес забезпечення низьких температур охолоджуваних об'єктів за рахунок використання в нижній гілці каскадної холодильної машини додаткового газгідратного контура.

По ряду основних показників – економії електроенергії, зниженню рівня токсичності – каскадні системи на базі аміаку з двооксидом вуглецю із сумішами вуглеводнів у найближчому майбутньому можуть стати основою холодильних установок для одержання глибокого холоду. Уже зараз подібні установки в Європі проходять успішне випробування. Таким чином, зважаючи на все, через п'ять-сім років шляхом природного добору за енергетичними, екологічними і економічними показниками робоче поле в холодильному бізнесі залишиться за аміаком і двооксидом вуглецю. Як показують попередні розрахунки, застосування сумішей природних холодильних агентів у каскадній холодильній машині енергетично є ефективним і виправданим [11].

Одержання пористих напівфабрикатів і готових виробів для потреб промисловості є особливо актуальним. На практиці широко використовуються високоенергетичні імпульсні способи формоутворення елементів конструкцій тиском ударної хвилі (вибухове штампування), які застосовуються в різноманітних процесах обробки тиском: витяжці, листовому формуванні, формозміні трубчастих заготовок, вирубці і пробиванні отворів, різанні труб і прокату, об'ємному штампуванні, калібруванні і поверхневому зміцненні металу, пресуванні, зварюванні різномірних металів, запресовуванні і розвальцьовуванні труб, різних складальних операціях тощо. У суднобудуванні, де випускаються вироби із силовими установками на базі газотурбінних двигунів, імпульсна технологія при

виготовленні листових деталей газового тракту і елементів з'єднання трубопроводів різних систем є безальтернативною.

Для одержання високих тисків до декількох тисяч атмосфер використовуються механічні або термічні пристрої, а при необхідності в тисках у кілька десятків і сотень тисяч атмосфер – мультиплікатори або контрольовані вибухи різної потужності. Автори [12] розглянули можливість одержання тиску до декількох сотень і навіть тисяч атмосфер шляхом розкладання гідратів природних газів (в тому числі двооксиду вуглецю) в обмеженому об'ємі.

Гідрати природних газів представляють з себе з'єднання-включення, у яких молекули газу перебувають у стисненому стані в ґратках з молекул води, з'єднаних між собою водневими зв'язками. Чим менше розмір молекули газу, яка розташовується в ґратках гідрату, тобто чим менше розтягнена структура води і «розтягнені» водневі зв'язки, тим менше потрібно молекул води для втримання молекул газу, і тим вище тиск, під яким перебуває газ у гідраті. При розкладанні гідрату в обмеженому об'ємі шляхом підвищення температури «внутрішній» тиск газу вивільняється і може бути технологічно використаний.

На цій основі запропоновано способи [12 – 14] вибухового штампування та штампування під тиском з метою підвищення безпеки та збільшення економічної ефективності технологічного процесу за рахунок використання замість чутливих до зовнішніх впливів бризантних вибухових речовин стабільних газових компонентів, застосування більш простого технологічного обладнання.

Пропонований спосіб виготовлення деталей шляхом вибухового штампування виробів здійснюється таким чином (рис. 2). Виготовляється матриця за формою виробу, на неї накладається заготовка і укладається в спеціальну камеру; над матрицею і заготовкою розміщують детонатор. Спеціальну камеру герметизують і вакуумують. Перед початком процесу вибухового штампування метан в реакторі переводиться в газогідрати при контакті з водою в замкненому об'ємі при температурі, яка не перевищує рівноважної температури і тиску гідратоутворення відповідного газу.

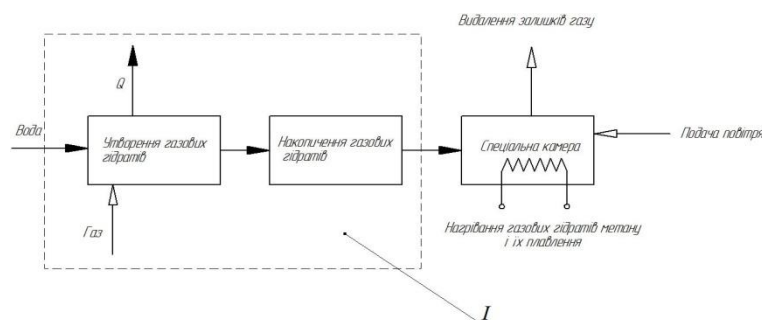


Рис. 2. Схема способу виготовлення деталей тиском ударної хвилі: I — процеси утворення, накопичення газоподібних гідратів метану відбуваються в одному пристрої — реакторі

В реакторі приводять в контакт метан і воду ($1 \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{O}$ у співвідношенні до $141,5 \text{ м}^3 \text{ CH}_4$) під тиском p від 0,1 МПа до 65,4 МПа і температурі T від 273,1 К до 301,6 К, утворюють газогідрати із відведенням теплоти гідратоутворення Q .

Утворені газові гідрати накопичують в реакторі до наперед визначеної кількості, після чого суміш, яка складається із гідратів метану і води ($\text{CH}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ – від 40 % до 60 % і H_2O – від 60 % до 40 %) направляють в спеціальну камеру, в якій відбувається їх підігрів та плавлення при температурі T від 278 К до 303 К з вивільненням води та газоподібного метану. Утворений газоподібний метан змішують з повітрям, яке подається у спеціальну камеру у оптимальній пропорції (CH_4 – 10 %, повітря – 90 %) з утворенням вибухової суміші. Під дією детонатора утворена суміш вибухає. Енергія ударної хвилі рівномірно передається через передавальне середовище і, діючи на заготовку, деформує її, надаючи форму матриці.

Залишки газової суміші видаляють з камери або в атмосферу, після чого виймають готовий виріб із спеціальної камери. Цикл повторюють. Таким чином, при здійсненні запропонованого способу вибухового штампування виробів значно підвищується безпека технологічного процесу, зменшується собівартість виробів за рахунок скорочення капітальних витрат на установку.

Один з технологічних підходів до процесу декоксування вугілля полягає в тому, щоб одержати з вугілля газоподібне паливо, яке складається переважно з чадного газу і водню. Це газоподібне паливо обробляється в конверсійному реакторі і змінює свій склад – відбувається реакція чадного газу і пари з утворенням двооксиду вуглецю (CO_2) і водню. Після поділу суміші « $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ » на двооксид вуглецю і чистий водень (гідратним способом), останній може бути збагачений і використаний як висококалорійне паливо для газових турбін або в паливних елементах з по суті нульовою емісією [15].

Необхідно зазначити, що такий технологічний підхід до декоксування вугілля має ряд переваг: процес поділу суміші « $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ » гідратним способом економічно менш витратний у порівнянні з іншими способами; дана технологія може бути використана на існуючих електростанціях без істотної їхньої модернізації; можливість одержання наприкінці процесу двох потоків речовин – сконцентрованого потоку водню, здатного до живлення електростанцій, і потік CO_2 , доступний для повторного використання або захоронення.

Висновки

Таким чином, використання двооксиду вуглецю в складі газових гідратів дозволяє на принципово нових основах істотно покращити технологічні процеси в різних галузях промисловості, а також ефективність енерго- та ресурсозбереження.

Список використаної літератури

1. Makogon Yu. F. Hydrates of Hydrocarbon. – Tulsa: Penn Well, 1997. – 504 p.
2. Клименко В. В. Научно-технические основы газогидратной технологии (термодинамика та кінетика процесів, схемні рішення): автореф. дис ... д-ра техн. наук: 05.14.06 / Василь Васильович Клименко; В.о. НАН України. Ін-т газу. – К., 2012. – 40 с.
3. Современное состояние газогидратных технологий / В. С. Якушев, В. Г. Квон, Ю. А. Герасимов, В. А. Истомин. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2008. – 88 с.
4. Смирнов Л. Ф. Стартует инновационный инвестиционный проект «Метан из газогидратов Черного моря. Этап 1» / Л. Ф. Смирнов, И. Г. Чумак, Ю. П. Денисов // Холодильна техніка і технологія. – 2007. – № 1(105). – С. 91-96.
5. Пат. 6733573 США, МПК⁷ C01 B31/20, E21 B43/16. Catalyst allowing conversion of natural gas hydrate and liquid CO_2 to CO_2 hydrate and natural gas / General Electric Co., Lyon Richard Kenneth. – № 10/256132; Заявл. 27.09.2002; Опубл. 11.05.2004; НПК 95/153. – 10 с.
6. Газовые гидраты / С. Ш. Бык, Ю. Ф. Макогон, В. И. Фомина. – М.: Химия. – 1980. – 296 с.
7. Батиа С. Секвестирование углерода: решение или проблема // Нефтегазовые технологии. – 2009. – № 11. – С. 59-65.
8. Применение гидратов в технологиях хранения CO_2 / Г. В. Жук, А. И. Пятничко, Б. И. Бондаренко [и др.] // Энергоефективність – 2010: матеріали міжнар. наук.-практ. конф., 19-21 жовт. 2010 р., Київ, Україна. – К.: НАН України. Ін-т газу, 2010. – С. 48-51.
9. Манаков А. Ю. Газовые гидраты при высоких давлениях / А. Ю. Манаков, Ю. А. Дядин // Российский химический журнал. – 2003. – № 3. – Том XLVII. – С. 28-42.
10. Скрипник О. В. Спосіб забезпечення низьких температур охолоджуваних об'єктів з застосуванням подвійного холодильного циклу / О. В. Скрипник, В. В. Свяцький, А. А. Віхтоденко // Fundamental and Applied Science – 2015: materials of the XI International scientific and practical conference, october 30 – november 7, Sheffield, UK. – Sheffield: Science and education LTD, 2015. – Vol. 18. Physics. Technical sciences. – P. 48-51.
11. Хмельнюк М. Г. Анализ каскадной холодильной машины на смесях амиака и диоксида углерода / М. Г. Хмельнюк, Е. Н. Корба // Холодильна техніка і технологія. – 2007. – № 1(105). – С. 91-96.
12. Скрипник О. В. Штампування деталей тиском вибухової хвилі / О. В. Скрипник, В. В. Свяцький // Trends of Modern Science – 2016: materials of the XII International scientific and practical conference, may 30 – june 7, Sheffield, UK. – Sheffield: Science and education LTD, 2016. – P. 30-33.
13. Виготовлення безпористих деталей з використанням газогидратних технологій / О. В. Скрипник, В. В. Клименко, В. В. Свяцький, А. А. Віхтоденко // Scientific Horizons – 2015: materials of the XI International scientific and practical conference, september 30 – october 7, Sheffield, UK. – Sheffield: Science and education LTD, 2015. – Vol. 11. Technical sciences. Construction and architecture. – P. 27-29.
14. Скрипник О. В. Застосування у штампуванні газогидратних технологій / О. В. Скрипник, В. В. Свяцький // Прогресивна техніка, технологія та інженерна освіта: матеріали XVIII міжнар. наук.-техн. конф., 29 чер. – 1 лип. 2017 р., Київ, Україна. – К.: Політехніка. – С. 103-105.
15. Степанов С. Г. Газификация угля: возврат в прошлое или шаг в будущее / С. Г. Степанов, С. Р. Исламов // Новости теплоснабжения. – 2007. – № 1(77). – С.47-52.